

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Антонова Андрея Александровича «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 - Технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования. Получению новых функциональных материалов, как и синтезу аналогов природных материалов посвящено немалое число работ. Однако, большинство из них, к сожалению, носят феноменологический характер, хотя имеется ряд публикаций, в которых результаты получены на основе качественных подходов с привлечением статистических методов планирования эксперимента. Несомненный интерес представляет разработка подхода, позволяющего быстро находить необходимые условия синтеза химических соединений – компонентов функциональных материалов из данных об их кристаллической структуре, а именно, установление взаимосвязи между значениями интенсивных термодинамических переменных и составом продукта, а также его прекурсоров. Применение методов факторного планирования эксперимента становится возможным лишь тогда, когда определена методика, - получена хотя бы смесь, содержащая целевой продукт. Феноменологический же подход к выбору методики зачастую требует существенных временных и трудовых затрат, и, в конечном итоге, не гарантирует положительных результатов. В этой связи особо актуальным становится развитие формального подхода, позволяющего прогнозировать условия получения соединения, если известны его строение и состав. Применение методов химической термодинамики и квантовой химии при прогнозировании условий получения синтетических материалов долгое время было ограничено ввиду того, что сроки выполнения расчётов часто были за гранью разумного. Зачастую проведение большого числа химических экспериментов, при этом, было более рациональным выбором. К настоящему моменту, в связи с бурным ростом вычислительных мощностей, использование упомянутых формализмов для выбора методики и прогнозирования условий получения требуемого соединения находит все более широкое применение.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, кратко охарактеризована новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, приведены результаты работы, выносимые на защиту, обладающие научной новизной

Первая глава – обзорная. Охарактеризованы физические свойства, структурные особенности и условия залегания природных прототипов исследуемых фаз; обобщены литературные данные о способах получения соединений, сходных с ними по структуре и составу и справочные значения термодинамических функций. Особое внимание уделено способам, которыми эти значения получены и особенностям объектов, ими характеризующихся. Содержатся сведения о материалах на основе рассматриваемых соединений или сходных с ними по структуре или составу

Вторая глава посвящена теоретическим предпосылкам процессов получения синтетических аналогов «стронциоспидиозита», самплеита, лавендулана, епифановита и андигобертсита. Термодинамические потенциалы, энтропия и теплоемкость найдены для самплеита и «стронциоспидиозита» с привлечением теории функционала плотности в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с использованием обменно-корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзернхофа (PBE) и базисных наборов плоских волн, реализованных в пакете квантовой химии CASTEP.

Третья глава содержит результаты экспериментов по получению аналогов вагнерита, горяиновита, $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ самплеита, лавендулана, епифановита и андигобертсита. Условия экспериментов выбраны на основе данных второй главы – для аналогов группы лавендулана и $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$, результатов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии – для аналогов вагнерита, горяиновита и $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$. Подтвержден вывод об

ограниченной устойчивости $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ во влажном воздухе. По данным кристаллооптического исследования образца, полученного в ходе эксперимента по гидротермальному синтезу, последний состоит из SrF_2 , SrHPO_4 и изотропных зерен размером от 24 до 40 мкм, покрытых оболочкой из SrF_2 . Именно в таком виде обнаружена минеральная форма Sr_2PO_4 .

В четвёртой главе, приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости синтетических аналогов самплеита, лавендулана, епифановита и андиروбертсита. Определены точки Нееля. Установлено, что для всех четырёх соединений характерно антиферромагнитное поведение и магнитное поле.

Выводы чётко сформулированы и полностью отражают результаты, полученные в рамках выполнения диссертационной работы. Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы и полностью соответствует диссертации.

Научная новизна. 1. Для аналога самплеита $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по известной структуре природного прототипа найдена температурная зависимость термодинамических потенциалов образования и теплоемкости. По этим данным выполнен расчет условий образования синтетического аналога. 2. Впервые получены синтетические аналоги минеральных видов самплеит; лавендулан; андиروбертсит; епифановит. 3. Для указанных соединений рассчитаны зонные структуры; впервые выполнено измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле в интервале температур 2÷300 К. Научная и практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть полезны при поиске способов получения синтетических аналогов функциональных материалов, имеющих природные прототипы. Синтезированные в ходе выполнения работы соединения могут быть использованы как материалы полупроводниковой электроники, особенно, при конструировании ячеек памяти, работающих при низких температурах.

В диссертационной работе автором отражено 6 выводов, которые в полном объёме отражают полученные результаты и основное содержание разделов.

Достоверность полученных данных. Достоверность обусловлена использованием современных методов анализа. Структуры основных состояний и термодинамические функции прототипов найдены на базе теории функционала плотности (DFT) в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с использованием обменно-корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзенхофа (PBE) и базисных наборов плоских волн. При получении синтетических аналогов применялись твердофазный, гидротермальный и золь-гель синтез с заменой растворителя. Полученные продукты исследованы с использованием термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZSCH STA 409 PC/PG, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), рамановской спектроскопии (Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800, ресурсный центр «Геомодель» при СПбГУ), инфракрасной спектрометрии (Nicolet 6700, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), электронной микроскопии (Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax, ГИ ФИЦ КНЦ РАН), рентгенофазового (Schimatzu XRD 6000 и ДРФ-2 – ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, Rigaku R-Axis RAPID II - Дифрактометрический ресурсный центр СПбГУ), рентгенфлуоресцентного (Спектроскан МАКС-GV, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) и кристаллооптического (LEICA DM 2500 R, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) методов анализа.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации. Автором проведён аналитический обзор литературы в изучаемой области, осуществлён анализ существующей информации. В диссертационной работе обобщены и обсуждены результаты, полученные лично автором или в соавторстве. По теме диссертации соискателем опубликовано 4 статьи в базе данных Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК, издано 7 публикаций в других изданиях.

По результатам работы и её оформлению можно сделать следующие **замечания**:

- 1) не приведены оценки ОКР и степени кристалличности синтезированных материалов
- 2) не достаточно полно проанализировано влияние времени старения осадка на структуру и свойства соединений

3) следовало уделить внимание другим функциональным свойствам объектов, в частности механическим и др.

Заключение. Указанные выше недостатки не влияют в целом на уровень работы и научную значимость полученных результатов исследования и не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на хорошем уровне. Диссертация Антонова Андрея Александровича «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – «Технология неорганических веществ», является научно-квалификационной работой. Диссертационная работа соответствует пунктам паспорта специальности: п. 1. направлений исследований научной специальности 2.6.7 — «Технология неорганических веществ» «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», п. 2 направлений исследований «Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений», п. 6 направлений исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», п. 13 направлений исследований «Разработка цифровых методов оценки функциональных свойств неорганических материалов и изделий для их промышленного производства».

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям диссертационная работа по экспериментальному, методическому и теоретическому уровню, объему исследований, научной новизне, актуальности и практической значимости полностью отвечает требованиям, установленным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Антонов А.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. -технология неорганических веществ

Курзина Ирина Александровна,

доктор физико – математических наук (1.3.8 – Физика конденсированного состояния), доцент, профессор кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

634055, Россия, Томск, пр. Ленина, 36

e – mail: kurzina99@mail.ru

тел.: 8-913-882-1028

Я, Курзина Ирина Александровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«29» сентября 2022 г.


(подпись)

И.А. Курзина

Подпись Курзиной И.А. удостоверяю.
Ученый секретарь Ученого совета ТГУ



Подпись Сазонтова Н.А.

УДОСТОВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ТГУ

Н. А. САЗОНТОВА

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Антонова Андрея Александровича «Кластерные гало-фосфаты и гало-арсенаты щелочноземельных металлов и меди как функциональные материалы», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

фамилия, имя, отчество оппонента (полностью)	Курзина Ирина Александровна
ученая степень; ученое звание (при наличии); шифр и наименование научной специальности(-ей), по которой(ым) оппонентом защищена диссертация	Доктор физико-математических наук Доцент 01.04.07 – Физика конденсированного состояния
Полное название организации - места работы;	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»
структурное подразделение;	Химический факультет, кафедра природных соединений фармацевтической и медицинской химии
должность в этой организации;	Заведующий кафедрой природных соединений фармацевтической и медицинской химии
почтовый адрес места работы;	634000, Томск, ул. Герцена, д. 2, комн. 20
телефон, e-mail	+7 913 882 1028 kurzina99@mail.ru
список основных публикаций оппонента по тематике рассматриваемой им диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние пять лет (2017-2021), не более 15-ти публикаций	1. Lytkina, D.N.; Fedorishin, D.A.; Kalachikova, P.M.; Plyaskina, A.A.; Babeshin, A.R.; Kurzina, I.A. Cryo- Structured Materials Based on Polyvinyl Alcohol and Hydroxyapatite for Osteogenesis // J.Funct. Biomater. 2021, 12, 18. https://doi.org/10.3390/jfb12010018 (Q 1 Biomaterials) 2. Meshcheryakov, E.P.; Reshetnikov, S.I.; Sandu, M.P.; Knyazev, A.S.; Kurzina, I.A. Efficient Adsorbent- Desiccant Based on Aluminium Oxide // Appl. Sci. (Q1 Chem. Engineering), 2021, 11, 2457. https://doi.org/10.3390/app11062457 3. O. A. Laput, I. V. Vasenina, V. V. Botvin and I. A. Kurzina Surface modification of polylactic acid by ion, electron beams and low-temperature plasma: a review // J Mater Sci. https://doi.org/10.1007/s10853-021-06687-3 4. Zh. B. Budaev, L. L. Korobitsyna, E. P. Meshcheryakov, I. A. Kurzina, and A. V. Vosmerikov Non-Oxidative Conversion of Methane over a Mo/HZSM- 5 Catalyst // Petroleum Chemistry, 2021, DOI:

10.1134/S0965544121110025

5. D. Lytkina; A. Gutsalova; D. Fedorishin; I. Kurzina. Obtaining Biocompatible Porous Composite Material Based on Zinc-Modified Hydroxyapatite and Lactide- Glycolide Copolymer. *Crystals* (Q2) 2021, 11, 1519. <https://doi.org/10.3390/cryst11121519>
6. Lytkina, D.; Heinrich, L.; Churina, E.; Kurzina, I. Biocompatible Composite Materials Based on Porous Hydroxyapatite Ceramics and Copolymer of Lactide and Glycolide // *Materials* (Q2) 2021, 14, 2168. <https://doi.org/10.3390/ma14092168>
7. Volokhova, A.A.; Fedorishin, D.A.; Khvastunova, A.O.; Spiridonova, T.I.; Kozelskaya, A.I.; Kzhyshkowska, J.; Tverdokhlebov, S.I.; Kurzina, I. Reactive Magnetron Plasma Modification of Electrospun PLLA Scaffolds with Incorporated Chloramphenicol for Controlled Drug Release // *Polymers* 2022, 14, 373. <https://doi.org/10.3390/polym14030373>
8. O. A. Laput, I. V. Vassenina, I. A. Kurzina Effect of Ag²⁺ and C⁺ Ion Implantation on the Surface Physicochemical Properties of Polylactic Acid, Hydroxyapatite, and Their Composites // *Inorganic Materials: Applied Research* (Q2, SJR=0.28, HI=10), 2020, Vol. 11, No. 3, pp. 507–513. DOI: 10.1134/S2075113320030296
9. D. Lytkina, A. Gutsalova, D. Fedorishin, N. Korotchenko, R. Akhmedzhanov, V. Kozik and I. Kurzina Synthesis and Properties of Zinc-Modified Hydroxyapatite // *J. Funct. Biomater* (Q2, SJR=0.94, CiteScore: 4.1). 2020. V. 11. P. 10; doi:10.3390/jfb11010010
10. E Lyutova, N Gavrilov, I Kurzina, E Danilova and L Borilo Synthesis and biochemical characteristics of bioactive calcium-phosphate materials obtained from alcohol solutions // *Journal of Physics: Conference Series* 1611 (2020) 012034, doi:10.1088/1742-6596/1611/1/012034
11. Лапуть О.А., Васенина И.В., Курзина И.А. Влияние имплантации ионов Ag²⁺ и C⁺ на поверхностные физико-химические свойства полилактида, гидроксиапатита и композиционных материалов на их основе // *Физика и химия обработки материалов* (Q3, IF = 0.576). 2019. № 2. С. 5-13. DOI: 10.30791/0015-3214-2019-2-5-13
12. Minakova T.S., Mjakin S.V., Bakhmetyev V.V., Sychev M.M., Zyatikov I.A., Ekimova I., Kozik V.V., Chen Yu.-W., Kurzina I.A. High efficient YVPO₄ luminescent materials activated by europium // *Crystals* (Q2, IF=2.061). 2019, 9, 658. doi:10.3390/cryst9120658
13. Kurzina I.A., Potekaev A.I., Klopotov A.A., Kazantseva L.A., Ustinov A.M., Kosova N.I., Dement T.V. Structure peculiarities of binary state diagrams of vanadium with neighboring elements of Mendeleevs

periodic table //JPCS. 2019. Vol. 1145. P. 1-16. URL:
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1145/1/012052/meta>.

14. V. A. Syusyukina*, Ye. Shapovalova, N. M. Korotchenko, and I. A. Kurzina Structural-Phase State and Surface Properties of Composite Materials Based on Polylactide and Hydroxyapatite // Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, Vol. 90, No. 1, pp. 106–112. doi.org/10.1134/S1070427217010165

15. V. A. Syusyukina*, Ye. Shapovalova, N. M. Korotchenko, and I. A. Kurzina Structural-Phase State and Surface Properties of Composite Materials Based on Polylactide and Hydroxyapatite // Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, Vol. 90, No. 1, pp. 106–112. DOI: 10.1134/S1070427217010165

И. А. КУРЗИНА

Подпись



Восточная

Ученый секретарь ТГУ

И. А. Савинова